

NEW METALLOCENE COMPOUND AND POLYMERIZATION OF OLEFIN OR DIENE USING THE COMPOUND

Patent Number: JP10101689
Publication date: 1998-04-21
Inventor(s): SUNAGA TADAHIRO; ASANUMA TADASHI
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD
Requested Patent: 特 許 JP10101689
Application Number: JP19960261903 19961002
Priority Number(s):
IPC Classification: C07F17/00 ; C08F4/642 ; C08F10/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound consisting of a specific metallocene compound containing a cyclopentadienyl group and a fluorenyl group, capable of giving syndiotactic polymers and useful as a catalyst for the polymerization of α -olefins or dienes, etc.

SOLUTION: This is a new metallocene compound expressed by formula I [R<1> and R<2> are each H, an alkyl or an aryl; R<3> is an alkyl or a siliconcontaining alkyl; R<4> to R<8> are each H, an alkyl, an aryl or a silicon-containing alkyl; M is a metal of the group 4 of the Periodic Table; Y is a divalent carbon or silicon; X is a halogen, an alkyl or an anionic ligand; (m) is an integer of 1-3]. The compound has a Cs-symmetric structure capable of synthesizing syndiotactic α -olefin polymers and is useful as a catalyst for the polymerization of olefins and dienes, etc. The compound is obtained by reacting a cyclopentadiene of formula II with a fluorene derivative of formula III (L is an alkali metal) and subsequently reacting the reaction product with a halide, etc., of a metal of the group 4 of the Periodic Table.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-101689

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 F 17/00

C 0 7 F 17/00

C 0 8 F 4/642

C 0 8 F 4/642

10/00

10/00

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平8-261903

(22)出願日

平成8年(1996)10月2日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 須永 忠弘

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(72)発明者 浅沼 正

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

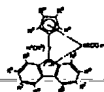
(54)【発明の名称】 新規メタロセン化合物とそれを用いたオレフィンまたはジエンの重合方法

(57)【要約】

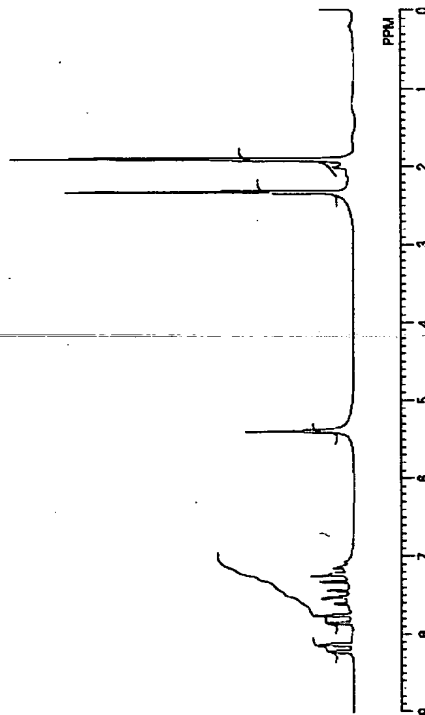
【課題】 シンジオタクチックな α -オレフィン重合体を合成するCs対称構造を有する新規なメタロセン化合物およびこれを用いるオレフィンまたはジエンの重合方法を提供する。

【解決手段】 式(1)

【化1】



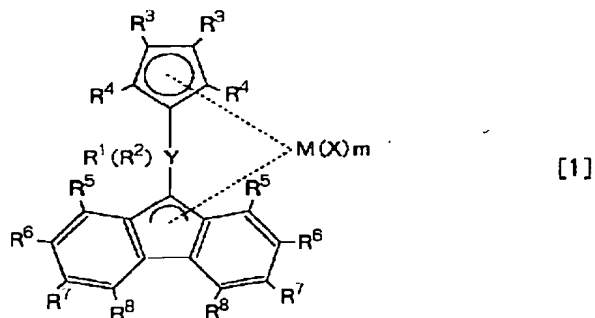
(式中R¹, R²は水素、アルキルまたはアリール、R³はアルキルまたはケイ素含有アルキル、R⁴, R⁵, R⁶, R⁷およびR⁸は水素、アルキル、アリール、またはケイ素含有アルキルであり、Mは周期表第4族の金属であり、Yは2価の炭素またはケイ素であり、Xは同一または異なるハロゲン、アルキルまたはアニオン配位子であり、mは1~3の整数である。)で表されるメタロセン化合物、およびこれを用いてオレフィンまたはジエンを重合する方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式1

【化1】



(式中 R^1 、 R^2 は水素、アルキル、アリールから選ばれ、 R^3 はアルキルまたはケイ素含有アルキルであり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 と R^8 は水素、アルキル、アリール、ケイ素含有アルキルから選ばれ、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Yは2価の炭素またはケイ素であり、Xはハロゲン、アルキルまたはアニオン配位子であって、同一または異なってもよく、mは1~3の整数である。)で表されるメタセロン化合物。

【請求項2】 R^1 、 R^2 と R^3 がメチル、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 と R^8 が水素、Mがジルコニウム、Yが炭素、Xが塩素、mが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項3】 R^1 と R^2 がフェニル、 R^3 がメチル、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 と R^8 が水素、Mがジルコニウム、Yがケイ素、Xが塩素、mが2である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のメタロセン化合物を用いてオレフィンまたはジエンを重合することを特徴とするオレフィンまたはジエンの重合方法。

【請求項5】 請求項1~3のいずれかに記載のメタセロン化合物とアルミノキサンを併用する請求項4に記載の方法。

【請求項6】 請求項1~3のいずれかに記載のメタセロン化合物と、該化合物をカチオン性化合物に変換して安定な対アニオン種を生成するイオン性化合物と、有機アルミニウム化合物とを併用する請求項4に記載の方法。

【請求項7】 オレフィンが炭素数2~20の α -オレフィンである請求項4~6のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規メタロセン化合物とそれを用いたオレフィンまたはジエンの重合方法に関する。詳しくは、特定のCs対称構造のメタロセン化合物とそれを用いてオレフィンまたはジエンを重合する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン重合用の均一系触媒として

は、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。通常のメタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に α -オレフィンを立体規則性重合する方法は、W. Kaminsky らによって報告されて以来(Angew. Chem., 97, 507 (1985))多くの改良がなされている。これらの改良例として、メタロセン化合物のリガンド部分のシクロペンタジエニルの水素の幾つかをアルキルで置換した C_2 対称構造を有するメタロセン化合物が報告されており、これらのメタロセン化合物により、得られるアイソタクチックな重合体の立体規則性を改良しようとする試みが一般的である(山崎ら、Chemistry Letters, 1853 (1989)、特開平4-268307号公報等)。また、同様な試みとして C_2 対称構造を有するエチレンビスインデニル誘導体をリガンドとするメタロセン化合物によりオレフィン重合体の立体規則性を改良しようとする試みが数多く報告されている(例えば、Organometallics, 13, 954 (1994)、J. Organomet.Chem., 288, 63 (1985)等)。

【0003】一方、J.A. Ewen は、Cs対称構造を有するシクロペンタジエニルとフルオレニルをジメチルメタンで架橋したメタロセン化合物が α -オレフィンをシンジオタクチックな立体規則性で重合することを見出した。(J. Am. Chem. Soc. 110, 6255 (1988))。このメタロセンの改良としてフルオレニルに代えて、2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニルを導入することによって立体規則性をさらに制御する試みがなされている(特開平4-69394号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このCs対称構造のメタロセン化合物のシクロペンタジエニルに置換基を導入し、かつCs対称構造を有し、シンジオタクチックな α -オレフィンの重合体を合成するメタロセン化合物は見出されていなかった。

【0005】したがって本発明はかかるメタロセン化合物およびこれを重合触媒とするオレフィンまたはジエンの重合方法を提供しようとするものである。

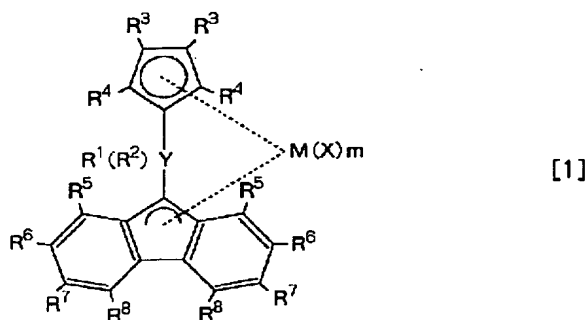
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決して、シンジオタクチックな α -オレフィンの重合体を合成する新規なCs対称構造を有するメタロセン化合物とそれを用いた重合方法について鋭意検討し本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明の新規メタロセン化合物は、下記式〔1〕で表される。

【0008】

【化2】



(式中 R^1 、 R^2 は水素、アルキル、アリールから選ばれ、 R^3 はアルキルまたはケイ素含有アルキルであり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 と R^8 は水素、アルキル、アリール、ケイ素含有アルキルから選ばれ、 M は周期表第4族から選ばれた金属であり、 Y は2価の炭素またはケイ素であり、 X はハロゲン、アルキルまたはアニオン配位子であって、同一または異なってもよく、 m は1~3の整数である。)

また、本発明は、上記式〔1〕で表されるメタセロン化合物を用いてオレフィンまたはジエンを重合することを特徴とするオレフィンまたはジエンの重合方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、上記式〔1〕の R^1 と R^2 は水素、アルキル、アリールから選ばれる。アルキルの具体例としては、メチル、エチルまたはイソプロピルまたは $tert$ -ブチルまたはシクロヘキシル、メンチル等が挙げられ、アリールの具体例としてはフェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。また、 Y は2価の炭素またはケイ素であり、 R^1 と R^2 は Y と結合し、例えば、メチレン、ジメチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチル $tert$ -ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、ジフェニルメチレン、ジナフチルメチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチル $tert$ -ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、ジフェニルシリレン、ジナフチルシリレン等を構成する。

【0010】また、本発明において、式〔1〕の R^3 はアルキルまたはケイ素含有アルキルであり、アルキルの具体例としては、メチル、エチルまたはイソプロピルまたは $tert$ -ブチル等が挙げられ、ケイ素含有アルキルの具体例としては、トリメチルシリル、ジメチルエチルシリルまたはシクロヘキシルジメチルシリル等が挙げ

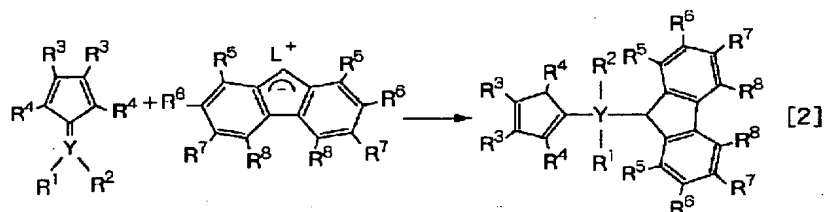
られる。また、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は水素、アルキル、アリール、ケイ素含有アルキルから選ばれ、アルキルの具体例としてはメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピル、2-メチルプロピルまたは $tert$ -ブチルまたはシクロヘキシル、ノルボルニル、メンチル等が挙げられる。また、アリールの具体例としてはフェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。また、ケイ素含有アルキルの具体例としては、トリメチルシリル、ジメチルエチルシリル等が挙げられる。

【0011】本発明において、式〔1〕の M は、周期表第4族から選ばれる金属であり、 M の例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。 X はハロゲン、アルキルまたはアニオン配位子であり、同一または異なってもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、アルキルの具体例としては、メチル、エチル、ブチルまたはイソプロピルまたは $tert$ -ブチル等が挙げられ、アニオン配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィンまたはトリフェニルホスフィンまたはジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはメトキシまたは $tert$ -ブトキシまたはフェノキシ等のアルコキシ、またはテトラヒドロフラン（以下、THF）ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。

【0012】本発明において、一般式〔1〕のメタセロン化合物の前駆体であるリガンド、例えば、9-ジメチル(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)メチルーフルオレン、9-ジメチル(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)メチルーフルオレン、9-ジフェニル(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)メチルーフルオレン、9-ジフェニル(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)メチルーフルオレン、9-ジメチル(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)シリルーフルオレン、9-ジメチル(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シリルーフルオレン、9-ジフェニル(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)シリルーフルオレン、9-ジフェニル(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シリルーフルオレンは、式〔2〕

【0013】

【化3】

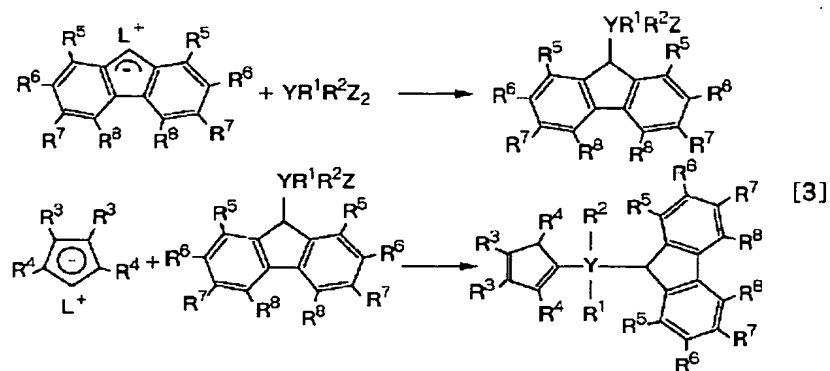


(式中、 R^1 ~ R^8 および Y は式〔1〕におけると同一であり、 L はアルカリ金属である。)

または式〔3〕

【0014】

【化4】



(式中、 $R^1 \sim R^8$ および Y は式〔1〕におけると同一であり、 L はアルカリ金属であり、 Z はハロゲンである。) のように合成することができる。

【0015】上記の反応におけるアルカリ金属としては、特に、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが好ましく用いられ、また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、上記の反応は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素またはテトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテルの有機溶媒中で、 -80°C ~ 溶媒沸点の温度範囲で行うことができる。

【0016】また式〔2〕または式〔3〕の反応で得られた式〔1〕のメタロセン化合物の前駆体であるリガンドは、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属または水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属またはメチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム等の有機アルカリ金属と上記の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはエーテル等の有機溶媒中で、反応温度が -80°C ~ 溶媒沸点の範囲で接触させることでジアルカリ金属塩とし、該ジアルカリ金属塩と周期表第4族から選ばれる金属のハロゲン化物、具体的には、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物またはこれらのTHF、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル類との錯体、またはジルコニウムの四フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物またはこれらのエーテル錯体、またはハフニウムの四フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物またはこれらのエーテル錯体と反応させ、式〔1〕のメタロセン化合物を合成することができる。該ジアルカリ金属塩と周期表第4族金属ハロゲン化物との反応は、好ましくは、等モル反応で行い、有機溶媒中、反応温度が -80°C ~ 溶媒沸点の範囲で行うことができる。用いられる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、またはTHF、ジエチルエー

テル、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテルまたはジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が好ましく用いられる。

【0017】以下に本発明における上記メタロセン化合物の具体例を示すが、上述のようなCs対称構造のメタロセン化合物であれば、特に、これに限定されるものではない。

【0018】ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジイソプロピルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジシクロヘキシルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジイソプロピルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (2, 7

ムジクロライド、ジフェニルメチレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) [2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル] ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) [2, 7-ジメチル-3, 6-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル] ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジイソプロピルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジシクロヘキシルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) [2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル] ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) [2, 7-ジメチル-3, 6-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル] ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) [2, 7-ジイソプロピルフルオレニル] ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジシクロヘキシルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロ

ペンタジエニル)〔2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル〕ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)〔2, 7-ジメチル-3, 6-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル〕ジルコニウムジクロライドまたはジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)

(2, 7-ジイソプロピルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)

(2, 7-ジシクロヘキシルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)〔2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル〕ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(2, 3, 6, 7-テトラメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)〔2, 7-ジメチル-3, 6-ジトリメチルシリル)フルオレニル〕ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)

(2, 7-ジイソプロピルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)(2, 7-ジシクロヘキシルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)〔2, 7-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル〕ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(2, 3, 6, 7-テトラメチル

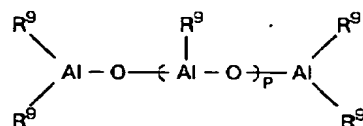
フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)〔2, 7-ジメチル-3, 6-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル〕ジルコニウムジクロライド等が挙げられ、または、ジメチルメチレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジメチルのようにクロライドをメチルに変換した上記メタロセン化合物、または、ジメチルメチレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムビス(トリメチルホスフィン)のようにクロライドをトリメチルホスフィンに変換した上記メタロセン化合物、またはジメチルメチレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジメトキシジルコニウムのようにクロライドをメトキシに変換した上記メタロセン化合物、または、ジメチルメチレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライド・THFのようにTHFが配位した上記メタロセン化合物等が挙げられる。またこれら上記のメタロセン化合物のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムとした上記のメタロセン化合物が挙げられる。

【0019】本発明において、上記メタロセン化合物を用いて重合されるオレフィンとしては、好ましくは炭素数2~20の α -オレフィン、特に好ましくは炭素数2~10の α -オレフィンである。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等が挙げられる。また、ノルボルネン、メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン等の環状オレフィン、あるいはアリルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン等のケイ素含有オレフィン等が挙げられる。ジエンとしてはブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン等の炭素数4~20のジエンが好ましい。また、これらのオレフィンおよびジエンは単独で重合しても、2種類以上の組み合わせで重合してもよい。

【0020】本発明において、上記メタロセン化合物を用いるオレフィンの重合に併用するアルミノキサンとしては下記式〔4〕

【0021】

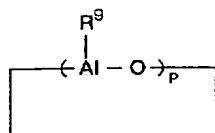
〔化5〕



または、式〔5〕

【0022】

〔化6〕



[5]

(これらの式中 R^9 は、同じでも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル、6～18のアリール、または水素であり、 p は2～50、好ましくは10～35の整数である。)で表される化合物が用いられる。

【0023】上記式〔4〕および〔5〕で表されるアルミノキサンの上記メタロセン化合物に対する使用割合としてはアルミニウムメタロセンとして1～10000モル倍であるのが一般的である。上記アルミノキサンを使用するに際し、炭素数1～20の有機アルミニウム化合物を併用することも可能であり、この場合はアルミノキサンは比較的少量で良好な性能が得られる。このような有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*sec*-ブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジプロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ-*sec*-ブチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。

【0024】本発明において、上記メタロセン化合物を用いてオレフィンの重合する際、併用される該メタロセン化合物をカチオン性化合物に変換し、安定な対アニオン種を生成するイオン性化合物と有機アルミニウム化合物において、イオン性化合物としては、具体例として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、*N,N*-ジメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ-*n*-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(フェニル)ボレート、トリ-*n*-ブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート等のカルベニウムボラン、メタラボラン、アンモニウムボラン等が挙げられ、例えば、特表平1-501950号公報、同1-502036号公報等に例示されている。また、これらのイオン性化合物のメタロセン化合物に対する使用割合としてはイオン性化合物/メタロセン化合物として好ましくは0.1～10モル倍である。また、有機アルミニウム化合物としては、好ましくは炭素数1～20の有機アルミニウム化合物が併用され、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウム

クロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジプロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ-*sec*-ブチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。また、これらの有機アルミニウム化合物のメタロセン化合物に対する使用割合としては有機アルミニウム化合物/メタロセン化合物として好ましくは1～10000モル倍である。

【0025】本発明において、重合は通常の溶媒重合法の他に塊状重合法、気相重合法で行うことも可能であり、重合温度は通常-100～200℃、好ましくは-20～100℃である。重合圧力としては特に制限はなく、好ましくは常圧～50Kg/cm²である。

【0026】

【実施例】以下に実施例を示しさらに本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0027】また、本発明において分子量分布指数(PDI)およびポリマーの立体規則性(*rrrr*)は以下の方法で測定した。

【0028】分子量分布指数(PDI): $PDI = M_w / M_n$; ゲルパーミッシュンクロマトグラフィによって数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)を以下の条件で測定した。

【0029】測定装置: ウォーターズ150CVplus、カラム: Shodex GPC AD-80M/S(排他限界: 2×10^7)、移動相: トリクロロベンゼン、カラム温度: 135℃、測定流量: 1.0ml/min、試料濃度: 0.2wt/vol%, インジェクター容量: 0.200ml、検出器: 示差屈折計およびビスコメータ、標準サンプル: ポリスチレンスタンダード
ポリマーの立体規則性(*rrrr*): 以下の条件で測定した。¹³C-NMRスペクトルによるポリマー側鎖メチル基に基づく立体規則性を示すペンタッド分率測定装置: JEOL JNM-EX270、溶媒: トリクロロベンゼン/重水素化ベンゼン混合液、測定温度: 125℃、試料濃度: 100mg/ml

実施例1

(ジメチルメチレン(3,4-ジメチルシクロペンタジエン)フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成)

(1) 3,4,6,6-テトラメチルフルベン氷冷下で1,2-ジメチルシクロペンタジエン(5.72g, 61mmol)のTHF(100ml)溶液にメチルリチウムのジエチルエーテル溶液(44ml, 64mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で6時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去した後、残留物をペンタンで洗浄し、乾燥して無色の固体を得た。さらに、氷冷下でこの固体を溶解したTHF(150ml)溶液に23mlのアセトンを溶解したTHF(40ml)溶液を窒素雰囲気下で滴下し、5時間攪拌

し、飽和塩化アンモニウム水溶液(60ml)を加えた。分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して黄色の結晶を3.81gを得た。分析値を以下に示す。

【0030】 $^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3 , TMS基準) δ : 6.18 (s, 2H), 2.09 (s, 6H), 1.99 (s, 6H)

(2) 9-ジメチル(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)メチルフルオレン

氷冷下でフルオレン(4.72g, 28.4mmol)のTHF(100ml)溶液にメチルリチウムのジエチルエーテル溶液(20.5ml, 28.4mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で6時間攪拌した。-78℃でこのオレンジ色の反応混合物に3, 4, 6, 6-テトラメチルフルベン(3.81g, 28.4mmol)のTHF(40ml)溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で20時間攪拌し、飽和塩化アンモニウム水溶液(40ml)を加えた。分離した赤色の有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去してオレンジ色の固体を得た。この固体をクロロホルム/メタノールから再結晶して4.50gの無色の結晶を得た。分析値を以下に示す。

【0031】 $^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3 , TMS基準) δ : 7.72 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.17 (d, 2H), 5.86 (s, 1H), 4.08 (s, 1H), 3.07 (s, 2H), 2.90 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.62 (s, 6H)

(3) ジメチルメチレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライド
氷冷下で9-ジメチル(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)メチルフルオレン(2.41g, 8mmol)のTHF(80ml)溶液にメチルリチウムのジエチルエーテル溶液(11.7ml, 16.4mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で16時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気下でこの反応溶液を-78℃に冷却したジルコニウムテトラクロライド2THF錯体(3.02g, 8mmol)のTHF(100ml)溶液に加え、-78℃で8時間攪拌し、室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去しオレンジ色の固体を得た。さらに、この固体をジクロロメタンで抽出し、セライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ペンタン、トルエンで洗浄し、ジクロロメタンから再結晶し0.73gのオレンジ色の結晶を得た。分析値を以下に示す。

【0032】 $^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3 , TMS基準) δ : 8.17 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.53 (dd, 2H), 7.24 (dd, 2H), 5.39 (s, 2H), 2.33 (s, 6H), 1.91 (s, 6H)

元素分析: 計算値C: 59.98, H: 4.82, 分析値C: 60.36, H: 4.92

実施例2

〔プロピレンの重合〕十分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、1リットルの乾燥トルエンを仕込み、次いでプロピレン置換した後、アルミニウム換算で24mmolのメチルアルミノキサン(東ソーアクト(株)製)を仕込んだ。20℃で3Kg/cm²-Gにプロピレンを仕込んだ後、実施例1で得られたオレンジ色の固体5.6mg(0.012mmol)のトルエン溶液をプロピレン圧入し、定圧、20℃で1時間重合した。重合後、プロピレンを脱気し、溶媒を除去し、ヘプタンで洗浄した後、真空下80℃、6時間乾燥した。得られたポリマーは12gであり、Mw=73000、PDI=2.3、rrrr=0.45であった。

【0033】実施例3

〔プロピレンの重合〕メチルアルミノキサンに代えてトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.012mmol)とトリエチルアルミニウムを8mmolを用いた以外は実施例2と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは10gであり、Mw=82200、PDI=2.0、rrrr=0.44であった。

【0034】実施例4

〔ジフェニルシリレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 9-クロロジフェニルシリルフルオレン
氷冷下でフルオレン(9.97g, 60mmol)のジエチルエーテル(150ml)溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(38ml, 62.7mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で4時間攪拌した。この反応溶液から減圧下で溶媒を除去し、ヘキサンで洗浄し、淡黄色の固体を得た。この固体をジエチルエーテル(100ml)に溶解し、ジクロロジフェニルシラン(22.8g, 90mmol)のエーテル(100ml)の溶液に室温下で滴下し、一昼夜攪拌した。その後、濾過し、濾液を濃縮し、冷却して18.1gの淡黄色の結晶を得た。分析値を以下に示す。

【0035】 $^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3 , TMS基準) δ : 7.74 (d, 2H), 7.31 (s, 10H), 7.42-7.13 (m, 6H), 4.55 (s, 1H)

(2) 9-ジフェニル(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)シリルフルオレン

室温下で9-クロロジフェニルシリルフルオレン(5.75g, 15mmol)のTHF(100ml)溶液に1, 2-ジメチルシクロペンタジエニルリチウム(1.65ml, 16.5mmol)を窒素雰囲気下で加え、一昼夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液

(40 ml)を加え、分離した有機相を硫酸マグネシウム乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して黄色の固体を得た。この固体を熱ヘキサンから再結晶して3.90 gの無色の結晶を得た。分析値を以下に示す。

【0036】 $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 、TMS基準) δ : 7.59 (d, 2H), 7.14 (s, 10H), 7.30-7.11 (m, 6H), 6.12 (s, 2H), 4.54 (s, 1H), 3.90 (br, 1H), 1.61 (s, 6H)

(3) ジフェニルシリレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライド氷冷下で9-ジフェニル (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) シリル-フルオレン (2.86 g, 6.5 mmol) のTHF (80 ml) 溶液にメチルリチウムのジエチルエーテル溶液 (13 ml, 13.3 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で16時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気下でこの反応溶液を -78°C に冷却したジルコニウムテトラクロライド2THF錯体 (2.45 g, 6.5 mmol) のTHF (120 ml) 溶液に加え、 -78°C で8時間攪拌し、室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去しオレンジ色の固体を得た。さらに、この固体をジクロロメタンで抽出し、セライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ペンタン、ヘキサンで洗浄し、ジクロロメタン/ヘキサンから再結晶し0.57 gのオレンジ色の結晶を得た。分析値を以下に示す。

【0037】 $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 、

TMS基準) δ : 8.14 (d, 2H), 7.68-7.24 (m, 14H), 6.82 (dd, 2H), 5.57 (s, 2H), 2.14 (s, 6H)

実施例5

〔プロピレンの重合〕実施例2と同様に、十分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、1リットルの乾燥トルエンを仕込み、次いでプロピレン置換した後に、アルミニウム換算で24 mmolのメチルアルミノキサン (東ソーアグゾ (株) 製) を仕込んだ。20 $^\circ\text{C}$ で3 K g/cm 2 -Gのプロピレンを仕込んだ後、実施例4で得られたオレンジ色の固体7.2 mg (0.012 mmol) のトルエン溶液をプロピレンで圧入し、定圧、20 $^\circ\text{C}$ で1時間重合した。重合後、プロピレンを脱気し、溶媒を除去し、ヘプタンで洗浄した後、真空下80 $^\circ\text{C}$ 、6時間乾燥した。得られたポリマーは16 gであり、 $M_w=98000$ 、 $PDI=2.6$ 、 $rrrr=0.43$ であった。

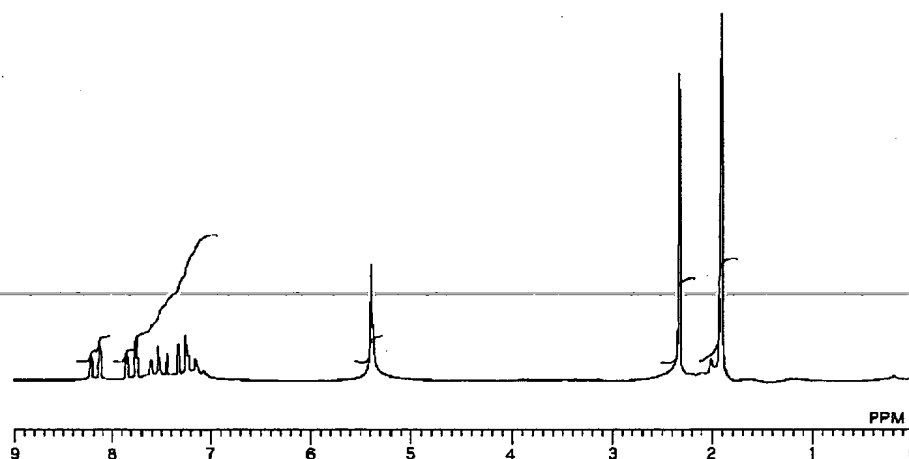
【0038】

【発明の効果】本発明の新規なメタロセン化合物は、これをオレフィン類の重合触媒として用いることによりシンジオタクチック立体規則性のポリオレフィンを製造することが可能であり、工業的に極めて価値がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1により得られたジメチルメチレン (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)